(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
18 août 2016 (18.08.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/128641 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B41M 5/26 (2006.01) *C23C 24/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050191

(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2016 (29.01.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551091 11 février 2015 (11.02.2015) FR

(71) Déposant : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", 75015 Paris (FR).

(72) Inventeur : **ROUMANIE, Maryline**; 44 Rue des Grillons, 38500 Coublevie (FR).

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, 69574 Dardilly Cédex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2016/128641 A1

(54) **Title** : METHOD FOR MARKING A METAL SUBSTRATE WITH LUMINESCENT PARTICLES

(54) **Titre** : PROCEDE DE MARQUAGE D'UN SUBSTRAT METALLIQUE AVEC DES PARTICULES LUMINESCENTES

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for marking a metal substrate, including the following steps: depositing particles onto a metal substrate, thermally treating the particles deposited onto the metal substrate by applying electromagnetic radiation with a wavelength λ_1, so as to at least partially melt said particles. The particles contain at least one luminescent marker and at least one absorber which is a compound which is absorbent at the wavelength of the electromagnetic radiation. The absorption capacity of the absorber is no lower than the absorption capacity of the marker at the wavelength λ_1.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de marquage d'un substrat métallique, comprenant les étapes suivantes: -dépôt de particules sur un substrat métallique; -traitement thermique des particules déposées sur le substrat métallique, par application d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ_1, de manière à faire fondre au moins partiellement lesdites particules. Les particules contiennent au moins un marqueur luminescent et au moins un absorbeur qui est un composé absorbant à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. Le pouvoir absorbant de l'absorbeur est supérieur ou égal au pouvoir absorbant du marqueur à la longueur d'onde λ_1.

PROCEDE DE MARQUAGE D'UN SUBSTRAT METALLIQUE AVEC DES PARTICULES LUMINESCENTES

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé permettant, par traitement thermique, de marquer la surface d'un substrat métallique avec des particules luminescentes.

Le domaine d'utilisation de l'invention concerne notamment l'authentification d'objets, par exemple dans le cadre de la lutte anti-contrefaçon.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

La contrefaçon constitue un problème majeur touchant de nombreux domaines, tels que l'industrie du luxe, l'horlogerie, la cosmétique, l'industrie pharmaceutique, ou les pièces automobiles par exemple.

La contrefaçon a souvent des répercussions négatives en termes d'image pour les entreprises touchées. Elle peut également avoir des conséquences dramatiques pour la santé ou la sécurité.

Afin de lutter contre ce phénomène croissant, de nombreux dispositifs et procédés de marquage ont été développés en fonction des produits concernés, par exemple la gravure d'un code barre, l'insertion de puces de radio-identification, ou encore l'incorporation de matériaux luminescents.

Le marquage au moyen de matériaux luminescents est particulièrement intéressant étant donné qu'il est généralement invisible à l'œil nu, sa détection étant réalisée après excitation.

A titre d'exemple, le document WO2014/041264 décrit le marquage par frittage laser d'un substrat tel que le verre ou le métal. Ce procédé met en œuvre une composition luminescente comprenant généralement un matériau luminescent, un matériau de fritte, et un absorbeur.

Dans ce procédé, le marqueur interagit avec le matériau de fritte, qui fond lors du frittage laser par récupération de la chaleur emmagasinée par l'absorbeur.

Cependant, la qualité du marquage peut être impactée par la potentielle instabilité thermique du marqueur lorsque le matériau de fritte fond, entrainant la perte de ses propriétés de luminescence initiale.

En outre, la qualité du marquage peut dépendre de l'homogénéité de la formulation de la composition luminescente. En effet, lors du frittage laser, les particules de marqueur étant à proximité de molécules d'absorbeur, reçoivent plus d'énergie que les particules éloignées de molécules d'absorbeur. Par conséquent, le marquage manque d'homogénéité. D'autre part, lorsque le marqueur est sensible à la température, le marquage peut être différent d'un substrat à l'autre, étant donné qu'il ne peut pas être réalisé dans des conditions optimales.

La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques concernant le maintien des propriétés de luminescence du marqueur lors du marquage, et l'homogénéité du marquage. Pour cela, le Demandeur a mis au point un procédé et des particules luminescentes qui contiennent un marqueur et un absorbeur.

EXPOSE DE L'INVENTION

Le Demandeur a mis au point des particules luminescentes permettant de marquer un substrat métallique dans des conditions énergétiques moins drastiques que celles de l'art antérieur.

La présence d'un absorbeur, à proximité immédiate d'un marqueur, permet de faciliter l'accroche du marqueur en surface d'un substrat, sans altérer les propriétés mécaniques du substrat et sans nécessiter de matériau de fritte. Ce marquage est réalisé par traitement thermique au cours duquel le marqueur fond au moins partiellement, l'accroche du marqueur sur le substrat étant réalisée lors de sa solidification ultérieure.

Contrairement aux méthodes de marquage conventionnelles de substrats métalliques, le procédé selon l'invention ne nécessite pas de dépôt d'une couche d'accroche préalablement au marquage.

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de marquage d'un substrat métallique, comprenant les étapes suivantes :

- dépôt de particules sur un substrat métallique ;
- traitement thermique des particules déposées sur le substrat métallique, par application d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ_1, de manière à faire fondre au moins partiellement lesdites particules.

Les particules mises en œuvre dans ce procédé contiennent au moins un marqueur luminescent et au moins un absorbeur qui est un composé absorbant à la longueur d'onde λ_1 du rayonnement électromagnétique. En outre, le pouvoir absorbant de l'absorbeur est supérieur ou égal au pouvoir absorbant du marqueur à la longueur d'onde λ_1. Par « pouvoir absorbant », on entend l'aptitude d'un composé à absorber l'énergie du rayonnement électromagnétique auquel il est soumis.

Pour plus de clarté, le terme « particules » est utilisé dans cette description pour désigner les particules luminescentes contenant au moins un marqueur luminescent et au moins un absorbeur absorbant à λ_1.

La première étape du procédé selon l'invention consiste à déposer des particules sur un substrat métalliques.

De manière avantageuse, ce substrat métallique est un métal pouvant être choisi dans le groupe comprenant l'acier inoxydable ; le cuivre ; et l'aluminium ; le molybdène ; et leurs alliages.

Le dépôt des particules est avantageusement réalisé à partir :

- d'une encre contenant des particules, c'est-à-dire une composition liquide ; ou
- d'une composition solide contenant des particules, avantageusement une poudre constituée uniquement de particules. Cette composition solide est avantageusement dépourvue de poudre minérale telle qu'un matériau de fritte.

Une encre est avantageusement constituée des particules et d'au moins un solvant véhicule permettant de faciliter le dépôt selon la technique utilisée. Le solvant véhicule peut notamment être un solvant aqueux (eau par exemple) ou un solvant organique tel qu'un alcool (éthanol ou isopropanol par exemple), une cétone (2-butanone par exemple), et leurs mélanges.

De manière avantageuse, et contrairement à l'art antérieur, l'encre ne contient pas de liant.

A titre d'exemple, l'encre peut comprendre, en poids, 1/3 de particules et 2/3 d'eau.

L'encre peut comprendre un colorant, par exemple un colorant organique ou un pigment inorganique. Il peut également s'agir de l'enrobage du marqueur (pigment inorganique).

Le dépôt des particules peut être réalisé par les techniques conventionnelles, notamment par pulvérisation, dépôt goutte, enduction, ou trempage, ou plus avantageusement, par impression (jet d'encre, sérigraphie).

Les particules peuvent être déposées sur le substrat de manière à former une couche uniforme (épaisseur et distribution/répartition) de particules ou de manière à définir un motif particulier tel qu'un motif de traçabilité (QR code, Datamatrix, code barres) ou un motif décoratif.

Lorsque le dépôt forme une couche uniforme, l'étape de traitement thermique peut permettre de définir un motif particulier, notamment par exposition spécifique au rayonnement électromagnétique.

Les particules déposées sur le substrat sont luminescentes. Elles contiennent au moins un marqueur luminescent et au moins un absorbeur.

Selon un mode de réalisation préféré, les particules sont uniquement constituées d'au moins un marqueur et d'au moins un absorbeur. De manière encore plus avantageuse, les particules sont uniquement constituées d'un marqueur et d'un absorbeur.

La présence d'un ou plusieurs marqueurs luminescents confère aux particules une signature optique (code ou signal) pouvant être révélée par luminescence pour authentifier le substrat marqué. A titre d'exemple, la détection de ce signal peut être réalisée avec un spectrofluorimètre ou avec un dispositif approprié contenant une source d'excitation lumineuse et un spectrophotomètre.

Typiquement, les particules sont de taille nanométrique (1-100 nanomètres), sub-micrométrique (100 et 1000 nanomètres) ou micrométrique (taille du faisceau laser).

De manière avantageuse, leur taille peut être comprise entre 10 nanomètres et 100 micromètres, plus avantageusement entre 100 nanomètres et 10 micromètres.

Le terme « taille » désigne la dimension la plus importante, par exemple le diamètre ou la longueur des particules.

Les particules sont avantageusement sphériques, par exemple de type cœur/coquille. Il peut également s'agir de particules d'un matériau poreux imprégné, par exemple un marqueur imprégné d'absorbeur.

Dans le cas de particules cœur/coquille, la coquille peut être continue ou discontinue.

Selon un mode de réalisation particulier, les particules peuvent être enrobées ou encapsulées dans un composé organique ou inorganique tel que la silice SiO_2, ou plus avantageusement, un matériau de fritte. Dans le cas particulier d'un revêtement avec de la silice, celle-ci est avantageusement greffée avec un absorbeur.

De manière avantageuse, les particules contiennent, en poids par rapport au poids des particules, de :

- 70 à 99.9% d'au moins un marqueur luminescent, plus avantageusement 90 à 99.5% ;
- 0.1 à 30% d'au moins un absorbeur, plus avantageusement 0.5 à 10%.

L'absorbeur contenu dans les particules peut être avantageusement choisi dans le groupe comprenant les nitrates $M(NO_3)_x$; les acétates $M(CH_3C(=O)O)_x$; les carbonates $M(CO_3)_x$, les sulfates $M(SO_4)_{x/2}$; M étant un métal par exemple le fer, le cobalt, l'aluminium, l'étain, ou le cuivre ; et x étant un nombre entier entre 1 et 4. De manière générale, x correspond au degré d'oxydation du métal M. il peut également s'agir d'un oxyde métallique tel que Fe_3O_4 par exemple.

Selon un mode de réalisation particulier, l'absorbeur peut être un colorant organique ou inorganique pouvant enrober la particule luminescente.

De manière générale, le marqueur luminescent contenu dans les particules est un matériau inorganique et/ou organique.

Il peut notamment être choisi dans le groupe comprenant les composés inorganiques suivants : oxydes métalliques dopés terres rares ; oxydes métalliques dopés métaux de transition ; oxosulfures de métaux dopés terres rares ; et oxosulfures de métaux dopés métaux de transition. Il peut notamment s'agir de molybdates dopés terres rares ; de molybdates dopés métaux de transition ; de vanadates dopés terres rares ; de vanadates dopés métaux de transition ; d'alumines dopées terres rares ; ou d'alumines dopées métaux de transition.

Il peut également être choisi dans le groupe comprenant les composés organiques encapsulés dans une matrice inorganique, tels que par exemple les FITC (fluoresceine isothiocyanate) enrobées dans de la silice SiO_2, ou la quinine enrobée dans de la silice.

Le marqueur luminescent peut ainsi être choisi dans le groupe comprenant les alumines dopés métaux de transition ; les alumines dopés terres rares ; les aluminates dopés métaux de transition ; les aluminates dopées terres rares ; les oxosulfures de métal dopés terres rares ; les molybdates dopés terres rares ; les molybdates dopés métaux de transition ; les oxydes de métal dopés métaux de transition ; les phosphates dopés terres rares ; vanadates dopés terres rares ; et les particules organiques enrobées. Il peut notamment s'agir de Al_2O_3:Cr ; Gd_2O_2S:Eu ; $ZnMoO_4$:Eu ; Gd_2O_3:Bi ; $LaPO_4$:Ce ; YVO_4:Eu ou d'uranine enrobée de SiO_2.

De manière générale, la quantité de dopant dans le marqueur peut varier de 0.1% à 30% en poids par rapport au poids du marqueur.

Les particules peuvent être préparées par imprégnation d'un marqueur ou par formation de particules cœur/coquille.

L'imprégnation d'un marqueur peut comprendre les étapes suivantes :

- mettre en solution, par exemple dans l'eau, un absorbeur ;
- ajouter à cette solution un marqueur luminescent se présentant sous la forme de particules ;
- homogénéiser la suspension ainsi obtenue, par exemple par agitation mécanique ;
- isoler les particules de marqueur imprégnées avec l'absorbeur, par exemple par centrifugation ;

- laver les particules, par exemple avec de l'eau ;
- sécher les particules, par exemple dans une étuve ;
- optionnellement, broyer les particules.

La formation de particules cœur/coquille peut consister à enrober le marqueur avec un absorbeur, par exemple un oxyde métallique.

Une fois les particules déposées sur le substrat, elles sont traitées thermiquement par exposition à un rayonnement électromagnétique.

Lorsqu'elles sont déposées sous la forme d'une encre, le solvant véhicule de l'encre est avantageusement éliminé avant le traitement thermique, par exemple par évaporation. Le solvant véhicule peut également être éliminé lors du dépôt de l'encre. C'est notamment le cas lorsque le dépôt est réalisé par pulvérisation de l'encre.

Le traitement thermique du dépôt de particules est réalisé par application d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ_1.

La longueur d'onde λ_1 peut désigner une plage de valeur, par exemple la gamme des infrarouges ou une longueur d'onde précise, par exemple la longueur d'onde d'émission d'un laser.

Le traitement thermique du dépôt de particules est avantageusement réalisé au moyen d'un laser de longueur d'onde λ_1.

A titre d'exemple, le laser mis en œuvre peut notamment être un laser YAG:Nd dont la longueur d'onde λ_1 est 1064 nm.

Les connaissances générales de l'homme du métier lui permettront de choisir la nature du laser en fonction du marquage à réaliser.

Le laser est avantageusement utilisé en mode continu c'est-à-dire générant un rayonnement ininterrompu.

Le traitement thermique au moyen d'un laser est avantageusement réalisé à une puissance comprise entre 5 et 50 watts, plus avantageusement entre 30 et 40 watts.

L'homme du métier saura adapter la durée du traitement thermique, notamment par balayage avec un faisceau laser à une vitesse donnée et un espacement.

Comme déjà indiqué, le traitement thermique permet d'assurer la fusion au moins partielle des particules contenant un marqueur et un absorbeur. De manière avantageuse, la fusion du marqueur n'est pas totale.

La fusion partielle du marqueur permet de préserver ses propriétés luminescentes et d'obtenir ainsi un signal optique le plus important possible. Par conséquent, la détection est facilitée, notamment au moyen d'un détecteur portable moins précis que les dispositifs statiques.

La température du traitement thermique peut être ajustée en fonction de la nature des particules. Elle peut notamment être supérieure à 1000°C.

La présence de l'absorbeur dans les particules permet de travailler dans des conditions plus douces par rapport aux compositions conventionnelles. En effet, l'absorbeur n'est pas simplement mélangé au marqueur, il est étroitement lié au marqueur, ce qui n'est pas le cas des compositions de marquage de l'art antérieur.

Ainsi, et selon un mode de réalisation préféré, le procédé objet de l'invention ne nécessite pas de chauffer le substrat métallique durant l'étape de traitement thermique. Au contraire dans les procédés de l'art antérieur, le chauffage du substrat métallique est souvent nécessaire pour diminuer la quantité d'énergie nécessaire au marquage et éviter de détériorer les marqueurs.

Quand bien même le marqueur peut éventuellement absorber la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique, l'énergie résultante de cette absorption n'est pas suffisante pour assurer un marquage satisfaisant. Par conséquent, en l'absence d'absorbeur, le motif de marquage peut dans ce cas présenter des trous et manquer d'homogénéité.

L'incorporation d'un marqueur au sein des particules permet d'obtenir un marquage homogène et ainsi de remédier à cette problématique. Elle permet à chaque particule de recevoir la même quantité d'énergie lors du traitement thermique.

La présente invention concerne également le substrat métallique susceptible d'être obtenu par ce procédé de marquage, mais aussi les particules mises en œuvre dans ce procédé.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention, ce de manière non limitative.

DESCRIPTION DE LA FIGURE

La figure 1 illustre l'intensité du signal d'un marquage luminescent en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour des particules comprenant un absorbeur ou non.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Un substrat en aluminium a été marqué par traitement thermique à partir d'une encre contenant des particules imprégnées ou non d'un absorbeur (invention vs. contre-exemple).

Imprégnation des particules luminescentes :

10g de marqueur luminescent (oxyde métallique dopé terre rare) sont ajoutés à une solution de 0.433g de nitrate de fer nonahydraté $Fe(NO_3)_3,9H_2O$ (numéro CAS 7782-61-8) dans 27mL d'eau distillée.

Ce mélange est homogénéisé avec des billes de verre de 4mm de diamètre pendant 24 heures, afin que la solution de nitrate de fer imprègne les particules de marqueur luminescent.

Les particules sont ensuite lavées à l'eau, puis centrifugées pour les séparer de la phase aqueuse.

Cette opération de lavage et centrifugation est réalisée 3 fois.

Les particules sont ensuite séchées pendant 12 heures à 80°C.

Une fois séchées, les particules sont broyées à l'aide d'un mortier.

Procédé de marquage d'un substrat en aluminium :

Deux types d'encres ont été préparés :

- une encre (INV) contenant des particules de marqueur imprégnées d'un absorbeur (invention), et
- une encre (CE) contenant des particules non imprégnées (contre-exemple).

De manière générale, l'encre INV est préparée par mélange, en poids, de 1/3 de particules imprégnées et de 2/3 d'eau.

L'encre CE est préparée par mélange, en poids, de 1/3 de particules imprégnées, et de 2/3 d'eau.

L'encre ainsi obtenue est une suspension de particules qui est homogénéisée avec des billes, puis pulvérisée sur un substrat en aluminium à l'aide d'un pistolet.

Ce dépôt est ensuite séché et traité par traitement thermique au moyen d'un laser.

Le traitement thermique au moyen du laser est réalisé avec les paramètres suivants :

- vitesse laser de 100mm/s ;
- pas du faisceau laser 60 micromètres ;
- puissance laser P = 30% à 100% (laser YAG:Nd 1064 nm en mode continu - Pmax=50W).

De manière générale, l'imprégnation des particules selon l'invention permet d'améliorer l'accroche du marqueur sur le substrat métallique.

Le fer (absorbeur) des particules absorbe la longueur d'onde du laser. Il transforme l'énergie absorbée en chaleur et fait fondre au moins partiellement le marqueur dès une puissance laser de 30%.

En outre, l'imprégnation des particules permet d'améliorer l'intensité du marquage lorsqu'il est exposé à une excitation lumineuse. La figure 1 illustre le signal résultant du marquage du substrat avec les encres INV et CE, en mettant en œuvre une puissance laser de 60, 70 ou 80%.

Sans émettre une quelconque hypothèse, le Demandeur considère qu'il est possible que l'augmentation du signal soit une conséquence de l'amélioration de l'état de surface du dépôt et de la quantité de matière accrochée sur le substrat. Cet effet est obtenu grâce à la présence d'un absorbeur dans les particules luminescentes.

En l'absence d'absorbeur (CE), le marqueur est directement en contact avec le faisceau laser. L'absence d'absorbeur (CE) nécessite également l'application d'une puissance laser plus élevée. Ces deux points contribuent à la dégradation des propriétés luminescentes du marqueur.

En revanche, en présence d'un absorbeur au sein des particules, le rayonnement laser est « capté » par l'absorbeur et la puissance nécessaire pour obtenir le même rendu visuel (accroche des particules) est plus faible. La présence d'un absorbeur au sein des particules permet de protéger le marqueur qui fond à plus basse température. En outre, les propriétés luminescentes du marqueur sont moins impactées par le traitement thermique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de marquage d'un substrat métallique, comprenant les étapes suivantes :
- dépôt de particules sur un substrat métallique ;
- traitement thermique des particules déposées sur le substrat métallique, par application d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ_1, de manière à faire fondre au moins partiellement lesdites particules ;

caractérisé :
- en ce que lesdites particules contiennent au moins un marqueur luminescent et au moins un absorbeur qui est un composé absorbant à la longueur d'onde λ_1 du rayonnement électromagnétique ;
- et en ce que le pouvoir absorbant de l'absorbeur est supérieur ou égal au pouvoir absorbant du marqueur à la longueur d'onde λ_1.

2. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon la revendication 1, ***caractérisé*** en ce que le dépôt des particules est réalisé :
- à partir d'une encre contenant lesdites particules ; ou
- à partir d'une composition solide contenant lesdites particules, avantageusement une poudre constituée uniquement desdites particules.

3. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon la revendication 1 ou 2, ***caractérisé*** en ce que les particules ont une taille comprise entre 10 nanomètres et 100 micromètres, avantageusement entre 100 nanomètres et 10 micromètres.

4. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 3, ***caractérisé*** en ce que les particules contiennent, en poids par rapport au poids des particules, de :
- 70 à 99.9% d'au moins un marqueur luminescent, plus avantageusement 90 à 99.5% ;
- 0.1 à 30% d'au moins un absorbeur, plus avantageusement 0.5 à 10%.

5. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 4, ***caractérisé*** en ce que l'absorbeur est choisi dans le groupe comprenant les nitrates $M(NO_3)_x$; les acétates $M(CH_3C(=O)O)_x$; les carbonates $M(CO_3)_x$, les sulfates $M(SO_4)_{x/2}$, M étant un métal ; et x étant un nombre entier entre 1 et 4.

6. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 5, ***caractérisé*** en ce que le marqueur est choisi dans le groupe comprenant les oxydes métalliques dopés terres rares ; les oxydes métalliques dopés métaux de transition ; les oxosulfures de métaux dopés terres rares ; les oxosulfures de métaux dopés métaux de transition ; et les composés organiques encapsulés dans une matrice inorganique.

7. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 6, ***caractérisé*** en ce que les particules sont préparées par imprégnation d'un marqueur, selon les étapes suivantes :

- mise en solution d'un absorbeur ;
- ajout à cette solution d'un marqueur luminescent se présentant sous la forme de particules ;
- homogénéisation de la suspension ainsi obtenue ;
- isolation des particules de marqueur imprégnées avec l'absorbeur ;
- lavage des particules, avantageusement avec de l'eau ;
- séchage des particules.

8. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 7, ***caractérisé*** en ce que le traitement thermique est réalisé au moyen d'un laser de longueur d'onde λ_1.

9. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 8, ***caractérisé*** en ce que le traitement thermique est réalisé au moyen d'un laser, à une puissance comprise entre 5 et 50 watts.

10. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 9, ***caractérisé*** en ce que les particules sont des particules cœur/coquille dont la coquille est continue.

11. Procédé de marquage d'un substrat métallique selon l'une des revendications 1 à 9, ***caractérisé*** en ce que les particules sont des particules cœur/coquille dont la coquille est discontinue.

12. Substrat susceptible d'être obtenu par le procédé objet de l'une des revendications 1 à 11.

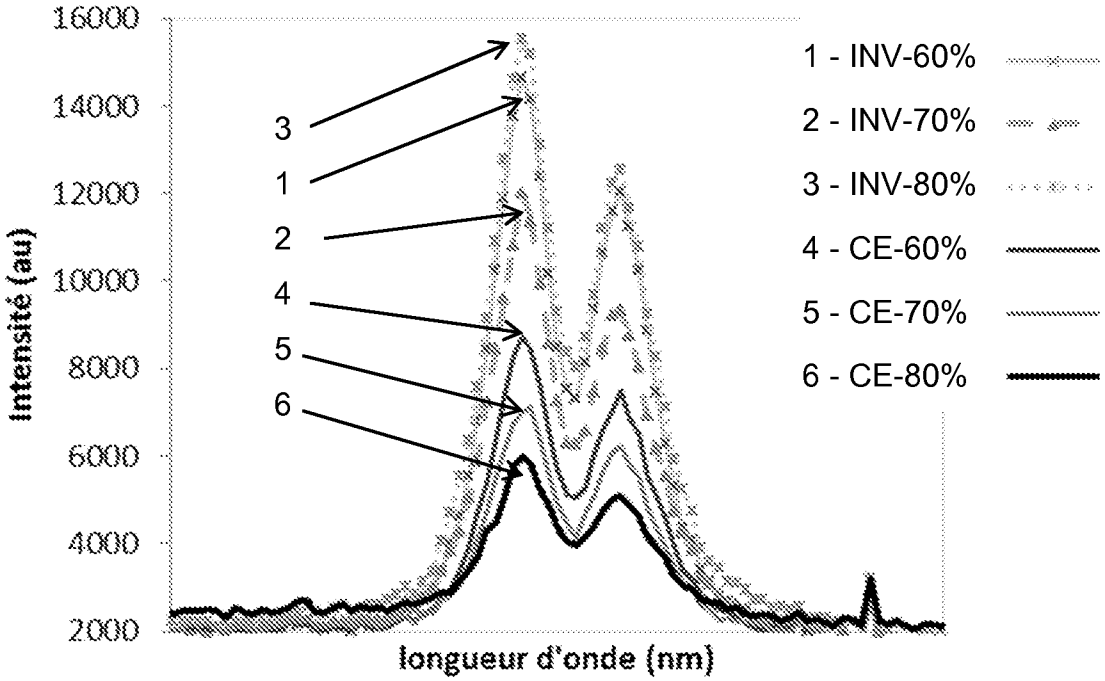
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
Intensité (au)
longueur d'onde (nm)
3
1
2
4
5
6
1 - INV-60%
2 - INV-70%
3 - INV-80%
4 - CE-60%
5 - CE-70%
6 - CE-80%

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B41M5/26 C23C24/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M C23C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/16625 A1 (THERMARK LLC [US]) 8 April 1999 (1999-04-08) page 1, lines 5-12 page 3, lines 4-19 page 4, lines 4-14 page 5, lines 7-13 page 7, line 24 - page 9, line 9 page 13, line 8 - page 14, line 10 page 19, line 20 - page 20, line 3 -----	1-12
X	US 2008/026319 A1 (STROH LAWRENCE J III [US] ET AL) 31 January 2008 (2008-01-31) page 1, paragraph 6 - paragraph 8 page 2, paragraph 18-20 page 5, paragraphs 41,42 page 6, paragraphs 45,46,49,51-54 page 7, paragraphs 62,64,67 -----	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 March 2016	08/04/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Joffreau, P

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050191

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/025539 A1 (FERRO CORP [US]) 13 February 2014 (2014-02-13) page 3, paragraph 8 - page 4, paragraph 9 page 7, paragraph 21 - page 8, paragraph 24 page 10, paragraph 30 - page 11, paragraph 32 page 11, paragraph 34 - page 13, paragraph 36 page 14, paragraph 42 page 21, paragraph 61 - page 22, paragraph 66 page 27, paragraph 86 - page 32, paragraph 99 page 36, paragraph 110 - page 39, paragraph 115	1-12

X	FR 2 995 241 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 March 2014 (2014-03-14)	12
A	the whole document	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/050191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9916625 A1	08-04-1999	AT 244150 T	15-07-2003
		AU 741717 B2	06-12-2001
		AU 9309398 A	23-04-1999
		BR 9815634 A	14-01-2003
		CA 2303233 A1	08-04-1999
		DE 69816107 D1	07-08-2003
		DE 69816107 T2	19-05-2004
		DK 1023184 T3	27-10-2003
		EP 1023184 A1	02-08-2000
		ES 2202894 T3	01-04-2004
		JP 2001518410 A	16-10-2001
		PT 1023184 E	28-11-2003
		US 6075223 A	13-06-2000
		US 6313436 B1	06-11-2001
		US 2002079297 A1	27-06-2002
		WO 9916625 A1	08-04-1999
US 2008026319 A1	31-01-2008	NONE	
WO 2014025539 A1	13-02-2014	CN 104520115 A	15-04-2015
		EP 2882595 A1	17-06-2015
		US 2015125626 A1	07-05-2015
		WO 2014025539 A1	13-02-2014
FR 2995241 A1	14-03-2014	FR 2995241 A1	14-03-2014
		WO 2014041264 A1	20-03-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/050191

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B41M5/26 C23C24/10
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B41M C23C C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99/16625 A1 (THERMARK LLC [US]) 8 avril 1999 (1999-04-08) page 1, lignes 5-12 page 3, lignes 4-19 page 4, lignes 4-14 page 5, lignes 7-13 page 7, ligne 24 - page 9, ligne 9 page 13, ligne 8 - page 14, ligne 10 page 19, ligne 20 - page 20, ligne 3 -----	1-12
X	US 2008/026319 A1 (STROH LAWRENCE J III [US] ET AL) 31 janvier 2008 (2008-01-31) page 1, alinéa 6 - alinéa 8 page 2, alinéa 18-20 page 5, alinéas 41,42 page 6, alinéas 45,46,49,51-54 page 7, alinéas 62,64,67 ----- -/--	1-12

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 mars 2016	08/04/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Joffreau, P

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/025539 A1 (FERRO CORP [US]) 13 février 2014 (2014-02-13) page 3, alinéa 8 - page 4, alinéa 9 page 7, alinéa 21 - page 8, alinéa 24 page 10, alinéa 30 - page 11, alinéa 32 page 11, alinéa 34 - page 13, alinéa 36 page 14, alinéa 42 page 21, alinéa 61 - page 22, alinéa 66 page 27, alinéa 86 - page 32, alinéa 99 page 36, alinéa 110 - page 39, alinéa 115	1-12
X	FR 2 995 241 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 mars 2014 (2014-03-14)	12
A	le document en entier	1-11

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/050191

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9916625 A1	08-04-1999	AT 244150 T	15-07-2003
		AU 741717 B2	06-12-2001
		AU 9309398 A	23-04-1999
		BR 9815634 A	14-01-2003
		CA 2303233 A1	08-04-1999
		DE 69816107 D1	07-08-2003
		DE 69816107 T2	19-05-2004
		DK 1023184 T3	27-10-2003
		EP 1023184 A1	02-08-2000
		ES 2202894 T3	01-04-2004
		JP 2001518410 A	16-10-2001
		PT 1023184 E	28-11-2003
		US 6075223 A	13-06-2000
		US 6313436 B1	06-11-2001
		US 2002079297 A1	27-06-2002
		WO 9916625 A1	08-04-1999
US 2008026319 A1	31-01-2008	AUCUN	
WO 2014025539 A1	13-02-2014	CN 104520115 A	15-04-2015
		EP 2882595 A1	17-06-2015
		US 2015125626 A1	07-05-2015
		WO 2014025539 A1	13-02-2014
FR 2995241 A1	14-03-2014	FR 2995241 A1	14-03-2014
		WO 2014041264 A1	20-03-2014